

CORR. VS 6-576 076

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 790 470**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **00 02397**

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : C 04 B 35/577, C 04 B 35/573, 35/65, 35/571, 35/80,  
35/83

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25.02.00.

③0 Priorité : 01.03.99 JP 09952163; 15.07.99 JP  
99201388.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 08.09.00 Bulletin 00/36.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE  
AND TECHNOLOGY — JP.

⑦2 Inventeur(s) : TANI EIJI.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤4 PROCÉDE DE PRODUCTION DE COMPOSITES DE CARBURE DE SILICIUM RENFORCÉS PAR DES FIBRES.

⑤7 L'invention concerne un procédé de production d'un  
composite de carbure de silicium renforcé par des fibres.

Ce procédé comprend les étapes de préparation et  
moulage d'un préimprégné de fibres contenant une poudre  
de silicium et une résine pour former un corps cru, de car-  
bonisation dudit corps cru à une température de 900°C à  
1350°C dans une atmosphère inerte pour former un compo-  
site carbonisé, de soumission dudit composite carbonisé à  
un frittage réaction à une température d'environ 1300°C ou  
plus sous vide ou dans une atmosphère inerte pour former  
des pores ouverts et d'infiltration de silicium fondu dans les  
pores ouverts à une température de 1300°C à 1800°C sous  
vide ou dans une atmosphère inerte.

Le procédé selon l'invention est particulièrement destiné  
aux éléments structuraux soumis à hautes températures aé-  
rospatiaux, aux éléments de turbines à gaz, aux matériaux  
pour réacteurs de fusion, aux éléments de fours, aux maté-  
riaux pour dispositifs chauffants et aux os artificiels.

FR 2 790 470 - A1



PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE COMPOSITES  
DE CARBURE DE SILICIUM RENFORCÉS PAR DES FIBRES

La présente invention concerne un procédé de  
5 production de composites de carbure de silicium renforcés  
par des fibres et, plus particulièrement, un procédé de  
production de composites de carbure de silicium renforcés  
par des fibres qui peuvent être utilisés pour différentes  
applications exigeant une résistance ou solidité  
10 améliorée, comme les éléments structuraux soumis à hautes  
températures pour des applications aérospatiales, les  
éléments de turbines à gaz, les matériaux pour réacteurs  
de fusion, les éléments de fours, les matériaux pour  
dispositifs chauffants et les os artificiels, par exemple.

15 Les céramiques de carbure de silicium sont légères et  
présentent d'excellentes propriétés, par exemple, de  
résistance à la chaleur, de résistance à l'abrasion et de  
résistance à la corrosion. Elles sont devenues depuis  
récemment largement utilisées par exemple pour les  
20 éléments résistant à la corrosion soumis à haute  
température, les éléments de dispositifs chauffants, les  
éléments résistant à l'abrasion, et comme abrasifs et  
meules. Cependant, ces céramiques de carbure de silicium  
ont une médiocre résistance à la rupture et n'ont pas  
25 encore été utilisées dans la pratique comme éléments  
structuraux destinés à être utilisés à haute température.

Au cours des dernières années, des composites  
céramiques comprenant des renforts fibreux destinés à  
améliorer leur résistance ont fait l'objet d'études  
30 intensives. De tels composites de carbure de silicium  
renforcés par des fibres sont produits généralement, par  
exemple, (1) par un procédé d'imprégnation de polymère

organométallique et pyrolyse (IPP), (2) par un procédé d'infiltration chimique en phase vapeur (ICV) et (3) par un procédé d'infiltration de silicium fondu (procédé de frittage réaction).

- 5           Cependant, le procédé IPP (1) présente en pratique les inconvénients suivants. Ce procédé ne permet d'obtenir qu'une faible densité et une faible résistance mécanique à la suite d'une imprégnation unique, et le processus d'imprégnation et de pyrolyse doit être répété environ dix
- 10 fois pour réduire la porosité ouverte à 10% ou moins et pour améliorer ainsi les caractéristiques de résistance mécanique. De ce fait, ce procédé nécessite une longue durée de production. Le procédé ICV (2) permet d'obtenir des produits ayant des formes compliquées à des
- 15 températures relativement basses d'environ 1100°C, mais il nécessite une très longue durée, pouvant atteindre plusieurs mois, pour l'infiltration, et les gaz utilisés à cet effet sont toxiques. De plus, il n'est pratiquement pas possible d'obtenir des composites ayant une porosité
- 20 ouverte ne dépassant pas 5% par la seule mise en oeuvre du procédé (1) ou du procédé (2).

- Au contraire, le procédé (3) ne nécessite qu'une courte durée de réaction et peut produire des composites denses en une courte durée. Selon un procédé utilisé à la
- 25 Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR), un composite de carbone-carbure de silicium renforcé par des fibres de carbone est produit par infiltration de silicium fondu dans des fissures d'un composite de carbone renforcé par des fibres de carbone
- 30 (composite C/C) pour convertir une partie du carbone formant la matrice en carbure de silicium. Ce procédé utilise un phénomène dans lequel le carbone vitreux ne

réagit sensiblement pas avec le silicium fondu pour éviter la réaction entre les fibres de carbone et le silicium. Cependant, dans ce procédé, les propriétés mécaniques dépendent dans une grande mesure des formes des fissures, 5 lesquelles dépendent pour leur part, par exemple, du type de fibres de carbone et de la température du traitement thermique. De ce fait il n'est possible d'obtenir un niveau élevé de propriétés mécaniques que dans des conditions de production spécifiques appropriées aux 10 fibres qui doivent être utilisées. Le procédé (3) inclut aussi un procédé d'infiltration de silicium fondu dans un composite d'une poudre de carbone et de fibres, qui est mis en oeuvre par les sociétés General Electric Co., USA et Toshiba Corporation, Japon. Ce procédé présente aussi 15 l'inconvénient qu'une grande quantité de silicium doit être infiltrée, de sorte que du silicium libre a tendance à subsister en grande quantité, d'environ 15%, ou à provoquer une réaction entre les fibres et le silicium, sauf si les fibres sont revêtues de nitrure de bore (BN) 20 ou d'une substance analogue.

A la suite de recherches portant sur des composites céramiques similaires, la présente demanderesse a constaté antérieurement qu'il est possible de produire des composites de carbure de silicium renforcés avec des 25 fibres de carbone unidirectionnelles, ayant une résistance à la flexion d'environ 200 à 300 MPa même quand ils présentent une porosité ouverte importante, de 30%, en combinant une matrice comprenant un mélange de poudre de silicium et de résine phénolique avec des fibres de 30 carbone, et en soumettant le composite à une cuisson dans une atmosphère inerte. Le composite obtenu contient une matrice de carbure de silicium formée par frittage

réaction (brevet japonais n°. 2 045 825). Cependant, selon cette réaction, il n'est possible d'obtenir que des composites poreux ayant une grande porosité ouverte car le volume de la matrice diminue d'environ 38%. La

5 demanderesse a constaté aussi qu'il est possible de produire un composite de carbure de silicium renforcé par des fibres de carbone de manière unidirectionnelle ayant une résistance à la flexion d'environ 500 à 600 MPa, bien qu'il présente une porosité ouverte élevée, d'environ 20%,

10 en réduisant la taille des particules de la poudre de silicium à environ 5  $\mu\text{m}$  ou moins et en ajoutant un polymère organométallique (brevet japonais n°. 2 735 151), et qu'il est possible d'obtenir un composite renforcé par des fibres bidimensionnelles qui a une porosité ouverte

15 relativement élevée, d'environ 15%, sous forme de composite carbure de silicium-carbone renforcé par des fibres bidimensionnelles, mais qui présente une résistance à la flexion d'environ 300 MPa, en traitant thermiquement un corps cru contenant un renfort constitué par un textile

20 tissé fibreux à une température à laquelle le silicium ne réagit pas avec le carbone, en répétant l'imprégnation et la carbonisation d'une résine phénolique, et enfin en formant du carbure de silicium (brevet japonais n°. 2 879 675).

25 La présente invention a pour but de résoudre les différents problèmes associés à la production de composites de carbure de silicium renforcés par des fibres selon la technique d'infiltration de silicium fondu conventionnelle, et de proposer un procédé de production

30 de composites de carbure de silicium renforcés par des fibres permettant d'obtenir aisément des composites ayant

une résistance élevée même s'ils ont des formes compliquées.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé pour produire aisément des composites de carbure de silicium renforcés par des fibres même quand ceux-ci sont destinés à revêtir des formes compliquées, dans lequel une région constituée par un faisceau de fibres est recouverte de carbone vitreux issu d'une résine, une région poreuse est formée dans une partie spécifique d'une matrice par une réaction entre une poudre de silicium et du carbone issu de la résine pour former du carbure de silicium, laquelle réaction s'accompagne d'une diminution du volume, et la région poreuse est soumise à une infiltration de silicium fondu. Les composites de carbure de silicium renforcés par des fibres ainsi obtenus ont une résistance ou solidité élevée et leur résistance mécanique n'est pas détériorée, sans que la surface des fibres soit recouverte de BN, par exemple.

A la suite de recherches intensives portant sur la production de composites de carbure de silicium renforcés par des fibres pour atteindre le but évoqué ci-dessus, la demanderesse a constaté qu'il est possible d'obtenir des composites de carbure de silicium renforcés par des fibres présentant une rupture non linéaire en préparant et moulant un préimprégné incluant une poudre de silicium, une résine formant source de carbone et des fibres pour former un corps cru, ou en empilant tour à tour un préimprégné contenant une résine et un préimprégné contenant une poudre de silicium et une résine et en moulant le stratifié obtenu pour former un corps cru ; en carbonisant le corps cru moulé à une température d'environ 900°C à 1350°C dans une atmosphère inerte ; de préférence

en imprégnant le composite carbonisé avec une résine et en carbonisant le composite imprégné à une température d'environ 900°C à 1350°C dans une atmosphère inerte ; et en répétant ce processus d'imprégnation-carbonisation ; en  
5 soumettant le composite à un frittage réaction à une température d'environ 1300°C ou plus sous vide ou dans une atmosphère inerte ; et enfin en infiltrant du silicium fondu dans le composite fritté à une température d'environ 1300°C à 1800°C sous vide ou dans une atmosphère inerte.

10 Plus précisément, dans le procédé selon la présente invention, (i) un mélange de poudre de silicium, d'une résine formant source de carbone et de fibres de renfort est carbonisé dans une atmosphère inerte, et le composite carbonisé résultant est imprégné de résine et est soumis à  
15 une carbonisation ou analogue, ou bien (ii) un mélange de (a) une matrice contenant une poudre de silicium et une résine formant source de carbone, et des fibres poreuses destinées à contenir les précédentes, et (b) de fibres de renfort contenant une résine formant source de carbone, est carbonisé dans une atmosphère inerte, et le composite  
20 carbonisé est imprégné d'une résine et soumis à une carbonisation ou analogue. Grâce au processus (i) ou (ii), le carbone présent dans une région constituée par un faisceau de fibres en tant que renfort est densifié pour empêcher les fibres de réagir avec le silicium fondu, puis  
25 des pores ouverts sont formés dans une région formant matrice par frittage réaction, et du silicium fondu est infiltré seulement dans les pores ouverts de la matrice, sous vide ou dans une atmosphère inerte.

30 Grâce au procédé selon la présente invention, il est possible d'obtenir aisément des composites de carbure de silicium renforcés par des fibres sans détériorer la

résistance mécanique des fibres, même si les composites ont des formes compliquées.

Les résines formant source de carbone que l'on préfère utiliser dans le procédé selon l'invention comprennent, mais sans limitation, les résines phénoliques, les résines de furane, le brai, le polycarbosilane et d'autres polymères organométalliques. Il est possible d'employer chacune de ces résines seule ou en combinaison. La résine peut inclure en outre, par exemple, une poudre de carbone, une poudre de graphite, du noir de carbone ou un agrégat, et/ou un antioxydant comme le carbure de silicium, le nitrure de silicium, la mullite, le disiliciure de molybdène, le molybdène, le carbure de bore ou une poudre de bore.

Le silicium peut être du silicium métallique pur ou un alliage du silicium avec le magnésium, l'aluminium, le titane, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le zirconium, le niobium ou le molybdène, par exemple.

En outre, dans le procédé selon l'invention, on emploie un renfort constitué par un textile tissé fibreux qui est de préférence, mais de façon non limitative, un textile tissé de fibres de carbone, de fibres de carbure de silicium, de fibres de nitrure de silicium ou de fibres oxydiques. Les fibres de carbone peuvent être des fibres longues ou des fibres courtes ou des fibres longues et des fibres courtes. Les fibres de carbone peuvent être des fibres obtenues à partir du brai ou des fibres obtenues à partir de l'acrylonitrile. Il est possible d'utiliser chacun de ces textiles tissés fibreux indépendamment ou en combinaison. Il est possible aussi d'utiliser des textiles non tissés ou des stratifiés de préimprégnés de fibres

unidirectionnelles analogues à des feuilles disposés transversalement, à la place des textiles tissés fibreux.

Concernant les fibres présentes dans la matrice qui sont destinées à contenir la poudre de silicium et la  
5 résine, il est possible d'employer des textiles tissés ou non tissés poreux composés de préférence de fibres de carbone, de fibres de carbure de silicium, de fibres de nitrure de silicium ou de fibres oxydiques, ainsi que des  
10 feuilles poreuses composées de carbone, de carbure de silicium, d'une résine ou d'une matière plastique. Il est possible de ne pas utiliser de fibres destinées à contenir la poudre de silicium et la résine en revêtant un préimprégné de textile tissé imprégné de résine d'un  
15 mélange de poudre de silicium et d'une résine formant source de carbone.

Grâce au procédé selon la présente invention, il est possible d'obtenir aisément des composites de carbure de silicium renforcés par des fibres en recouvrant une région contenant un faisceau de fibres d'un composite de carbure  
20 de silicium renforcé par des fibres bidimensionnelles avec du carbone amorphe issu d'une résine d'imprégnation pour densifier la région, en formant des pores ouverts dans les espaces entre les fibres ou dans les interstices du textile tissé fibreux par frittage réaction d'une résine  
25 phénolique avec une poudre de silicium, par exemple, et en infiltrant du silicium fondu dans les pores ouverts.

De plus, le procédé selon la présente invention permet d'obtenir aisément des corps crus (pièces moulées) ayant des formes compliquées car un pressage à chaud ou  
30 d'autres techniques ne sont pas nécessaires. En outre, le procédé selon l'invention peut produire des composites

denses sans détériorer les fibres, car du silicium fondu est infiltré au cours de la dernière étape du procédé.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit de modes de réalisation de l'invention qui sont donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs.

Selon le premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, un textile tissé continu à titre de renfort fibreux est imprégné de résine dissoute, séché et imprégné encore d'une suspension d'un mélange de résine et d'une poudre de silicium, séché pour donner un préimprégné, et le préimprégné est moulé en une forme voulue. On réalise le moulage par exemple en dissolvant une résine dans un solvant approprié, en imprégnant un textile tissé à fibres continues avec la solution de résine, en retirant le solvant par séchage, en préparant séparément une suspension composée de résine, de poudre de silicium et d'un solvant, en imprégnant le textile tissé à fibres continues avec la suspension, en retirant le solvant par séchage, en moulant le produit séché dans un moule approprié à une température généralement d'environ 100°C à 250°C pour obtenir une forme voulue. Dans ce processus, la résine liquide dissoute pénètre dans les espaces entre les faisceaux de fibres, mais le silicium pulvérulent, qui a généralement une taille de particule relativement grande d'environ 10  $\mu\text{m}$ , est réparti de manière non uniforme et n'est présent que dans les interstices du textile tissé fibreux.

Selon le second mode de réalisation, on imprègne de résine dissoute un textile tissé à fibres continues en tant que renfort fibreux et on le sèche pour former des préimprégnés de fibres. Séparément, on prépare un mélange

en mélangeant une résine et une poudre de silicium, on imprègne un textile non tissé avec le mélange, et on le sèche pour obtenir des préimprégnés de matrice. Puis on empile les préimprégnés de fibres et les préimprégnés de matrice tour à tour et on moule en une forme voulue le stratifié obtenu. Dans ce stratifié, chaque couche peut comprendre plusieurs préimprégnés individuels. On peut réaliser le moulage par exemple en dissolvant une résine dans un solvant approprié, en imprégnant un textile tissé à fibres continues avec la solution de résine, en retirant le solvant par séchage pour obtenir des préimprégnés de fibres, en préparant séparément une suspension à partir de résine, de poudre de silicium et d'un solvant, en imprégnant un textile non tissé avec le mélange, en retirant le solvant par séchage pour obtenir des préimprégnés de matrice, en empilant un nombre adéquat de ces préimprégnés tour à tour, et en moulant le stratifié obtenu dans un moule approprié à une température d'environ 100°C à 250°C en une forme voulue.

La poudre de silicium destinée à être employée dans le procédé selon la présente invention est de préférence une poudre fine, et en particulier une poudre fine ayant une taille de particule moyenne qui ne dépasse pas 20 µm. Les poudres de silicium ayant des particules dont le diamètre est relativement grand sont de préférence pulvérisées dans un broyeur à boulets, par exemple, avant d'être utilisées.

Puis on carbonise le corps cru (corps moulé) obtenu à une température d'environ 900°C à 1350°C dans une atmosphère d'argon ou une autre atmosphère inerte pour éviter que le carbone issu de la résine réagisse avec le silicium. Le composite carbonisé présente des régions

composées de résine seule, et des régions composées d'un mélange de poudre de silicium et de carbone issu de la résine, mais il a une porosité élevée car la résine est pyrolysée en carbone.

5 On imprègne le corps cuit d'une solution de résine sous vide ou sous pression, et on le carbonise à une température d'environ 900°C à 1350°C dans une atmosphère d'argon ou une autre atmosphère inerte pour éviter que le carbone issu de la résine réagisse avec le silicium. On  
10 répète les opérations d'imprégnation de résine et de carbonisation un nombre de fois prédéterminé, de préférence une à cinq fois, et on soumet le composite résultant à une cuisson à une température de 1300°C ou plus sous vide ou dans une atmosphère d'argon ou une autre  
15 atmosphère inerte pour que le carbone issu de la résine réagisse avec le silicium pour former du carbure de silicium poreux dans les interstices du textile tissé fibreux.

On obtient ainsi un composite qui comprend des  
20 faisceaux de fibres revêtues de carbone dense pour éviter une réaction avec le silicium fondu, et une matrice de carbure de silicium poreux entre les couches de textile tissé fibreux.

On chauffe le composite à une température d'environ  
25 1300°C à 1800°C sous vide ou dans une atmosphère inerte pour infiltrer du silicium fondu dans les pores ouverts du composite (corps cuit), lesquels pores ouverts sont présents dans la matrice de carbure de silicium poreuse entre les couches de textile tissé fibreux, pour obtenir  
30 un composite de carbure de silicium renforcé par des fibres. On peut réaliser le frittage réaction du silicium

avec le carbone et l'infiltration du silicium fondu au cours du même traitement thermique.

Les proportions relatives de poudre de silicium et de résine seront choisies de préférence dans un domaine tel que le rapport atomique du silicium au carbone issu de la résine, Si/C, soit de 0,1 à 4. Comme décrit ci-dessus, on peut préparer les préimprégnés en revêtant le textile d'une résine phénolique ou d'une autre résine seule, et en revêtant le textile revêtu d'un mélange contenant une poudre de silicium et une résine phénolique ou une autre résine. Autrement dit, la proportion de silicium par rapport au carbone dans le composite peut être non uniforme. La proportion de la matrice de carbure de silicium par rapport au renfort constitué par le textile tissé fibreux dans le composite renforcé par des fibres peut être choisie librement en fonction de l'application du composite, mais en général les fibres occupent environ 15% à 65% en volume du composite.

Selon la présente invention, il est possible de préparer le préimprégné contenant le textile tissé fibreux de renfort par l'une quelconque des techniques suivantes:

- (i) une technique consistant à utiliser la résine dès le début pour obtenir un préimprégné, comme décrit ci-dessus,
- (ii) une technique qui comprend l'empilement de fibres destinées à contenir la poudre de silicium et la résine, ou d'une poudre de silicium et d'une poudre d'agrégat et d'un textile tissé fibreux ne contenant pas de résine pour obtenir un corps cru, et l'imprégnation du corps cru avec de la résine pour obtenir une préforme ou ébauche, et
- (iii) une technique qui comprend l'empilement de fibres qui ne sont pas destinées à contenir du silicium ou une résine et d'un textile tissé fibreux de renfort contenant

une résine pour obtenir un corps cru, et l'imprégnation du corps cru avec une suspension contenant une poudre de silicium et une résine.

Il est possible de réaliser une autre imprégnation de résine après le frittage réaction du carbone issu d'une résine phénolique ou d'une autre résine avec une poudre de silicium, qui est réalisé à des températures de 1300°C ou supérieures. Séparément, il est possible de réaliser le frittage réaction avant ou pendant l'infiltration de silicium fondu.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit d'exemples et d'exemples comparatifs.

#### 15      Exemple 1

On a dissous une résine phénolique dans l'éthanol pour former un mélange dont on a imprégné un textile tissé de fibres de carbure de silicium que l'on a ensuite séché. Séparément, on a pesé une résine phénolique et une poudre de silicium de manière à amener le rapport atomique du carbone au silicium à 10:8, le carbone provenant de la résine phénolique destinée à être carbonisée. On a dissous la résine phénolique dans l'éthanol pour former une solution, on a traité le silicium dans un broyeur à boulets pendant un jour pour réduire sa taille de particule puis on l'a ajouté à la solution de résine pour former un mélange dont on a imprégné un textile tissé fibreux.

On a séché le textile tissé ainsi imprégné et on l'a moulé dans un moule à environ 130°C pour obtenir un corps cru que l'on a cuit et carbonisé à 1000°C pendant 1 heure dans une atmosphère d'argon. Puis on l'a imprégné sous

vide d'une solution de résine phénolique dans l'éthanol et on l'a cuit et carbonisé à 1000°C dans une atmosphère d'argon pendant 1 heure. On a soumis le composite résultant à un traitement à 1450°C sous vide pendant 1  
5 heure pour réaliser simultanément un frittage réaction et une infiltration de silicium fondu et pour obtenir ainsi un composite dense ayant une masse volumique apparente de 2,20 g/cm<sup>3</sup> et une porosité ouverte de 3,2%. La résistance à la flexion de ce composite était de 117 MPa, son  
10 comportement à la rupture n'était pas fragile et la contrainte atteignait un maximum pour une déformation de 0,13% puis décroissait progressivement.

#### Exemple 2

15 On a préparé un corps cru de la même manière que dans l'exemple 1 et on l'a cuit et carbonisé à 1000°C pendant 1 heure dans une atmosphère d'argon. Ensuite on l'a imprégné sous vide d'une solution de résine phénolique dans l'éthanol et on l'a cuit et carbonisé à 1000°C pendant 1  
20 heure dans une atmosphère d'argon. Puis le composite obtenu a été de nouveau imprégné sous vide d'une solution de résine phénolique dans l'éthanol et on l'a cuit et carbonisé à 1000°C dans une atmosphère d'argon pendant 1 heure. On a soumis le composite résultant à un traitement  
25 à 1450°C sous vide pendant 1 heure pour réaliser simultanément un frittage réaction et une infiltration de silicium fondu et pour obtenir ainsi un composite dense ayant une masse volumique apparente de 2,29 g/cm<sup>3</sup> et une porosité ouverte de 1,2%. La résistance à la flexion de ce  
30 composite était de 156 MPa, son comportement à la rupture était non linéaire et la contrainte atteignait un maximum

pour une déformation de 0,21% puis décroissait progressivement.

#### Exemple comparatif 1

5 On a préparé et moulé un corps cru de la même manière que dans l'exemple 1, à ceci près qu'on ne l'a pas imprégné de résine phénolique, et on l'a cuit à 1450°C dans une atmosphère d'argon pendant 1 heure pour obtenir un composite ayant une masse volumique apparente d'environ  
10 1,66 g/cm<sup>3</sup> et une porosité ouverte d'environ 32,7%. On a soumis ce composite à une infiltration de silicium fondu à 1450°C sous vide pendant une heure pour obtenir un composite dense ayant une masse volumique apparente d'environ 2,46 g/cm<sup>3</sup> et une porosité ouverte d'environ  
15 2,4%. La résistance à la flexion de ce composite était de 103 MPa, mais son comportement à la rupture était fragile et la contrainte atteignait un maximum pour une déformation de 0,06% puis décroissait brusquement et le composite subissait une rupture.

20

#### Exemple 3

On a dissous une résine phénolique dans l'éthanol pour former un mélange dont on a imprégné un textile tissé de fibres de carbure de silicium que l'on a ensuite séché.  
25 Séparément, on a pesé une résine phénolique et une poudre de silicium de manière à amener le rapport atomique du carbone au silicium à 2:3, le carbone provenant de la résine phénolique destinée à être carbonisée. On a dissous la résine phénolique dans l'éthanol, on a mélangé cette  
30 solution et la poudre de silicium dans un broyeur à boulets pendant un jour pour réduire la taille de particule de la poudre puis on a imprégné un textile non

tissé de fibres de carbone avec le mélange mixte ainsi obtenu et on a séché.

Ensuite, on a empilé alternativement deux couches de ce textile et deux couches de textile tissé de fibres de carbure de silicium imprégné de résine phénolique et on a  
5 moulé ce stratifié dans un moule à environ 130°C pour obtenir un corps moulé présentant le textile non tissé imprégné de mélange mixte à chaque extrémité. Le corps moulé est cuit et carbonisé à 1000°C pendant 1 heure dans  
10 une atmosphère d'argon. Puis on l'a imprégné sous vide d'une solution de résine phénolique dans l'éthanol et on l'a cuit et carbonisé à 1000°C dans une atmosphère d'argon pendant 1 heure. On a soumis le composite résultant à un traitement à 1450°C sous vide pendant 1 heure pour  
15 réaliser simultanément un frittage réaction et une infiltration de silicium fondu et pour obtenir ainsi un composite dense ayant une masse volumique apparente de 2,29 g/cm<sup>3</sup> et une porosité ouverte de 0,8%. La résistance à la flexion de ce composite était de 142 MPa et son  
20 comportement à la rupture était tel que la contrainte augmentait linéairement jusqu'à un maximum pour une déformation de 0,11% puis décroissait progressivement.

#### Exemple 4

25 On a préparé un corps cru de la même manière que dans l'exemple 3 et on l'a cuit et carbonisé à 1000°C pendant 1 heure dans une atmosphère d'argon. Ensuite on l'a imprégné sous vide d'une solution de résine phénolique dans l'éthanol et on l'a cuit et carbonisé à 1000°C pendant 1  
30 heure dans une atmosphère d'argon. Puis on l'a de nouveau imprégné sous vide d'une solution de résine phénolique dans l'éthanol et on l'a cuit et carbonisé à 1000°C dans

une atmosphère d'argon pendant 1 heure. On a soumis le composite résultant à un traitement à 1450°C sous vide pendant 1 heure pour réaliser simultanément un frittage réaction et une infiltration de silicium fondu et pour  
5 obtenir ainsi un composite dense ayant une masse volumique apparente de 2,21 g/cm<sup>3</sup> et une porosité ouverte de 3,1%. La résistance à la flexion de ce composite était de 133 MPa, et son comportement à la rupture était tel que la  
10 contrainte augmentait linéairement jusqu'à un maximum pour une déformation de 0,08% puis décroissait légèrement pour augmenter de nouveau progressivement jusqu'à une déformation de 0,16%.

#### Exemple 5

15 On a dissous une résine phénolique dans l'éthanol pour former un mélange dont on a imprégné un textile tissé de fibres de carbure de silicium que l'on a ensuite séché. Séparément, on a pesé une résine phénolique et une poudre  
20 de silicium de manière à amener le rapport atomique du carbone au silicium à 10:8, le carbone provenant de la résine phénolique destinée à être carbonisée. On a dissous la résine phénolique dans l'éthanol pour former une solution, on a mélangé cette solution et la poudre de  
25 silicium dans un broyeur à boulets pendant un jour pour réduire la taille de particule de la poudre puis on a imprégné un textile non tissé de fibres de carbone avec le mélange mixte ainsi obtenu et on a séché.

Ensuite, on a empilé successivement une couche de ce textile et deux couches de textile tissé de fibres de  
30 carbure de silicium imprégné de résine phénolique de manière que les couches externes soient des couches de textile non tissé imprégné de mélange mixte et on a moulé

ce stratifié dans un moule à environ 130°C pour obtenir un corps moulé que l'on a cuit et carbonisé à 1000°C pendant 1 heure dans une atmosphère d'argon. Puis on l'a imprégné sous vide d'une solution de résine phénolique dans l'éthanol et on l'a cuit et carbonisé à 1000°C dans une atmosphère d'argon pendant 1 heure. On l'a de nouveau imprégné sous vide d'une solution de résine phénolique dans l'éthanol et on l'a cuit et carbonisé à 1000°C dans une atmosphère d'argon pendant 1 heure et on a soumis le composite résultant à un traitement à 1450°C sous vide pendant 1 heure pour réaliser simultanément un frittage réaction et une infiltration de silicium fondu, pour obtenir ainsi un composite dense ayant une masse volumique apparente de 2,16 g/cm<sup>3</sup> et une porosité ouverte de 3,2%. La résistance à la flexion de ce composite était de 168 MPa et son comportement à la rupture était tel que la contrainte augmentait linéairement jusqu'à une déformation de 0,08% puis croissait de manière non linéaire, atteignait un maximum pour une déformation de 0,27% puis décroissait progressivement.

#### Exemple comparatif 2

On a pesé une résine phénolique et une poudre de silicium de manière à amener le rapport atomique du carbone au silicium à 5:3, le carbone provenant de la résine phénolique destinée à être carbonisée. On a mélangé la résine phénolique dissoute dans l'éthanol et la poudre de silicium dans un broyeur à boulets pendant un jour pour réduire la taille de particule de la poudre et pour former un mélange mixte dont on a imprégné un textile tissé fibreux.

On a séché le textile ainsi imprégné et on l'a moulé dans un moule à environ 130°C pour obtenir un corps moulé que l'on a cuit et carbonisé à 1000°C pendant 1 heure dans une atmosphère d'argon. Puis on l'a imprégné sous vide  
5 d'une solution de résine phénolique dans l'éthanol et on l'a cuit et carbonisé à 1000°C dans une atmosphère d'argon pendant 1 heure. On a soumis le composite résultant à un traitement à 1450°C dans une atmosphère d'argon pendant 1  
10 heure pour réaliser un frittage réaction puis on l'a soumis à une infiltration de silicium fondu à 1500°C sous vide pendant 1 heure pour obtenir un composite dense ayant une masse volumique apparente de 2,69 g/cm<sup>3</sup> et une porosité ouverte de 1,1%. La résistance à la flexion de ce composite était de 121 MPa, son comportement à la rupture  
15 était fragile et la contrainte atteignait un maximum pour une déformation de 0,06% puis décroissait brusquement et le composite subissait une rupture.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'un composite de carbure de silicium renforcé par des fibres, caractérisé en ce qu'il  
5 comprend les étapes de  
préparation et moulage en une forme voulue d'un  
préimprégné de fibres contenant une poudre de silicium et  
une résine pour former un corps cru,  
10 carbonisation dudit corps cru à une température située  
dans le domaine d'environ 900°C à environ 1350°C dans une  
atmosphère inerte pour former un composite carbonisé,  
soumission dudit composite carbonisé à un frittage  
réaction à une température d'environ 1300°C ou plus sous  
15 vide ou dans une atmosphère inerte pour former des pores  
ouverts, et  
infiltration de silicium fondu dans les pores ouverts du  
composite fritté à une température située dans le domaine  
d'environ 1300°C à environ 1800°C sous vide ou dans une  
atmosphère inerte.

20

2. Procédé de production d'un composite de carbure de silicium renforcé par des fibres, caractérisé en ce qu'il  
comprend les étapes de  
empilement successif de premiers préimprégnés de fibres  
25 contenant une résine et de seconds préimprégnés de fibres  
contenant une poudre de silicium et une résine,  
moulage du stratifié obtenu en une forme voulue pour  
former un corps cru,  
carbonisation dudit corps cru à une température située  
30 dans le domaine d'environ 900°C à environ 1350°C dans une  
atmosphère inerte pour former un composite carbonisé,  
soumission dudit composite carbonisé à un frittage

réaction à une température d'environ 1300°C ou plus sous vide ou dans une atmosphère inerte pour former des pores ouverts dans une région de fibres contenant de la poudre de silicium, et

- 5 infiltration de silicium fondu dans les pores ouverts du composite fritté à une température située dans le domaine d'environ 1300°C à environ 1800°C sous vide ou dans une atmosphère inerte.

3. Procédé selon l'une quelconque des  
10 revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'un processus d'imprégnation de résine-carbonisation est mis en œuvre une à cinq fois après la carbonisation du corps cru pour former le composite carbonisé.

15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la résine utilisée est au moins une résine choisie dans le groupe consistant en les résines phénoliques, les résines de furane, le brai et les polymères organométalliques.

20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la résine utilisée est au moins une résine choisie dans le groupe consistant en les résines phénoliques, les résines de  
25 furane, le brai et les polymères organométalliques et comprend en outre une poudre de carbone, une poudre de graphite, du noir de carbone ou un agrégat.

6. Procédé selon l'une quelconque des  
30 revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la résine utilisée est au moins une résine choisie dans le groupe consistant en les

résines phénoliques, les résines de furane, le brai et les polymères organométalliques et comprend en outre au moins un antioxydant choisi dans le groupe consistant en le carbure de silicium, le nitrure de silicium, la mullite, 5 le disiliciure de molybdène, le molybdène, le carbure de bore et le bore pulvérulent.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite poudre de silicium 10 est du silicium métallique ou un alliage du silicium avec le magnésium, l'aluminium, le titane, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le zirconium, le niobium ou le molybdène.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite poudre de silicium est une poudre fine ayant un diamètre de particule moyen ne dépassant pas 20  $\mu\text{m}$ .

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les proportions relatives de poudre de silicium et de résine sont déterminées de manière que le rapport atomique Si/C du silicium au carbone issu de la résine soit de 0,1 à 4.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que lesdites fibres de renfort sont des fibres longues ou des fibres courtes ou des fibres longues et des fibres courtes choisies parmi les 30 fibres de carbone, les fibres de carbure de silicium, les fibres de nitrure de silicium et les fibres oxydiques.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications  
1 et 2, caractérisé en ce que les fibres destinées à  
contenir la poudre de silicium et la résine sont sous  
forme de textiles tissés ou non tissés poreux, ou de  
5 feuilles de résine ou de matière plastique poreuses.